

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

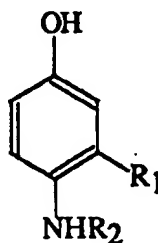
5984975

412 407

208

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/13, C07C 215/76	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/27564 (43) Date de publication internationale: 8 décembre 1994 (08.12.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00606 (22) Date de dépôt international: 24 mai 1994 (24.05.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/06231 25 mai 1993 (25.05.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Monty, F-77700 Coupvray (FR). VANDENBOSCHE, Jean-Jacques [FR/FR]; 37, avenue Berlioz, F-93270 Sevrans (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 15, allée des Meuniers, F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR). AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 106, rue Baudin, F-92300 Levallois-Perret (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: USE OF 3-SUBSTITUTED PARA-AMINOPHENOLS FOR DYEING KERATINOUS FIBRES AND NOVEL SUBSTITUTED 3-PARA-AMINOPHENOLS		
(54) Titre: UTILISATION POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES DE PARA-AMINOPHENOLS 3-SUBSTITUES ET NOUVEAUX PARA-AMINOPHENOLS 3-SUBSTITUES		
(57) Abstract <p>The invention concerns the use of a 3-substituted para-aminophenol of formula (I) as an oxidation dye precursor for dyeing keratinous fibres such as human hair, wherein R₁ is alkyl, alkenyl, mono- or polyhydroxyalkyl, nitrile, cyanoalkyl, halogenoalkyl, aminoalkyl, alkoxyalkyl, and R₂ is hydrogen, alkyl, mono- or polyhydroxyalkyl, provided that when R₂ is hydrogen, R₁ is not methyl or trifluoromethyl; or one of its acid addition salts. Tinctorial compositions containing the compound of formula (I) are also provided. The invention also concerns novel 3-substituted para-aminophenols.</p>		
(57) Abrégé <p>L'invention est relative à l'utilisation pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, à titre de précurseur de colorant d'oxydation, d'un para-aminophénol 3-substitué de formule (I), où R₁ désigne alkyle, alcényle, mono- ou polyhydroxyalkyle, nitrile, cyanoalkyle, halogénoalkyle, aminoalkyle, alcoxyalkyle, et R₂ désigne hydrogène, alkyle, mono- ou polyhydroxyalkyle, sous réserve que lorsque R₂ est hydrogène, R₁ ne soit pas méthyle ou trifluorométhyle, ou de l'un de ses sels d'addition avec un acide, et aux compositions tinctoriales contenant le composé (I). L'invention concerne également de nouveaux para-aminophénols 3-substitués.</p>		



(I)

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Utilisation pour la teinture des fibres kératiniques de para-aminophénols 3-substitués et nouveaux para-aminophénols 3-substitués.

L'invention est relative à l'utilisation pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des cheveux humains, de para-aminophénols 3-substitués dans des compositions tinctoriales, ces compositions étant utilisées pour la coloration dite coloration
5 d'oxydation ou teinture permanente et à des para-aminophénols 3-substitués.

La teinture des fibres kératiniques par la coloration dite d'oxydation utilise des précurseurs de colorants d'oxydation appelés également bases d'oxydation qui sont incolores, mais au contact d'un
10 oxydant, développent dans les fibres kératiniques une coloration durable.

On connaît comme précurseurs de colorants d'oxydation, les paraphénylènediamines, les ortho-phénylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, substitués ou non substitués. Ces
15 précurseurs de colorants peuvent être mélangés avec un ou plusieurs composés appelés "coupleurs", qui permettent de faire varier les nuances obtenues avec les précurseurs de colorants. Ces coupleurs sont généralement choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les phénols.

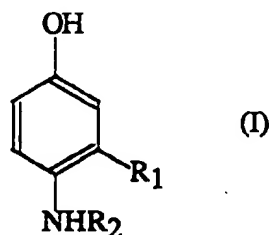
Dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, on est à la recherche de précurseurs de colorants d'oxydation qui, associés à des coupleurs, permettent de conférer aux cheveux une coloration ayant une résistance satisfaisante à la lumière, au lavage, aux intempéries, à la transpiration et aux
20 différents traitements que peuvent subir les cheveux. De plus, ces précurseurs de colorants d'oxydation doivent bénéficier d'une bonne innocuité.

La demanderesse vient de découvrir, ce qui fait l'objet de l'invention, que l'utilisation de certains para-aminophénols 3-substitués en tant que précurseurs de colorants d'oxydation dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques, permettaient
30 d'obtenir sur ces dernières et en particulier sur les cheveux humains,

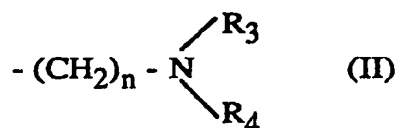
des colorations présentant une bonne résistance à la lumière, au lavage, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux, et en particulier à la lumière et aux intempéries. Les couleurs obtenues sont peu sélectives, c'est-à-dire sensiblement identiques sur cheveux naturels et sur cheveux sensibilisés par un traitement tel qu'une décoloration ou une permanente, ce qui fait qu'on obtient un bon unisson de coloration de la racine, naturelle, à la pointe, sensibilisée, du cheveu. Ces para-amino-phénols 3-substitués présentent en outre une bonne innocuité.

L'invention a pour objet l'utilisation des para-aminophénols 3-substitués de formule (I) définie ci-après pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains.

L'invention a également pour objet des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains contenant, dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins un para-aminophénol 3-substitué de formule (I) :



dans laquelle R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcényle en C_2-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alcoxyalkyle en C_2-C_6 , nitrile, cyanoalkyle en C_1-C_4 , halogénoalkyle en C_1-C_4 et de préférence fluoroalkyle en C_1-C_4 , aminoalkyle de formule :



dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;

R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent un atome

d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , acyle en C_1-C_6 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , sous réserve que :

lorsque R_2 est hydrogène, R_1 ne représente pas méthyle ou trifluorométhyle,

ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut citer plus particulièrement :

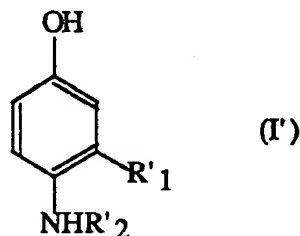
- le 3-éthyl p-aminophénol
- le 3-hydroxyméthyl p-aminophénol
- le 3-cyanométhyl p-aminophénol
- le 3-tert.-butyl p-aminophénol
- le 3-(β -méthoxyéthyl)p-aminophénol
- le 3-(β -éthoxyéthyl)p-aminophénol.

Un autre objet de l'invention porte sur le procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre une composition tinctoriale telle que définie ci-dessus, mélangée à un agent oxydant.

L'invention a également pour objet de nouveaux para-aminophénols 3-substitués.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les nouveaux para-aminophénols 3-substitués selon l'invention ont pour formule :



dans laquelle R'_1 et R'_2 ont les significations indiquées pour R_1 et R_2 , sous réserve que :

- lorsque R'_2 désigne un atome d'hydrogène, R'_1 ne représente pas un radical alkyle, vinyle, dichlorométhyle ou trifluorométhyle;

- lorsque R'_1 désigne le radical méthyle, R'_2 ne peut désigner le radical éthyle.

5 Les composés, selon l'invention, peuvent aussi être constitués par les sels d'addition avec un acide des composés (I') ci-dessus.

Parmi les para-aminophénols 3-substitués de formule (I'), on peut citer :

- le 3-hydroxyméthyl p-aminophénol
- 10 - le 3-cyanométhyl p-aminophénol
- le 3-(β -méthoxyéthyl)p-aminophénol
- le 3-(β -éthoxyéthyl)p-aminophénol,

et plus particulièrement le 3-hydroxyméthyl p-aminophénol.

15 Dans les formules (I) ou (I') ci-dessus, le radical alkyle désigne de préférence les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, sec-butyle, tert-butyle, le radical mono- ou polyhydroxyalkyle désigne de préférence :

- CH_2OH , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, - $\text{CH}_2\text{CHOH-CH}_2\text{-OH}$,
- $\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$;

20 le radical alcoxyalkyle désigne de préférence :

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$;

le radical aminoalkyle désigne de préférence :

- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHCH}_3$,
- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-COCH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHCOCH}_3$;

25

lorsque les radicaux R_3 et R_4 représentent un radical acyle, celui-ci désigne de préférence les radicaux formyle, acétyle et propionyle.

Parmi les radicaux fluoroalkyle, on peut citer le radical trifluorométhyle et le radical trifluoroéthyle.

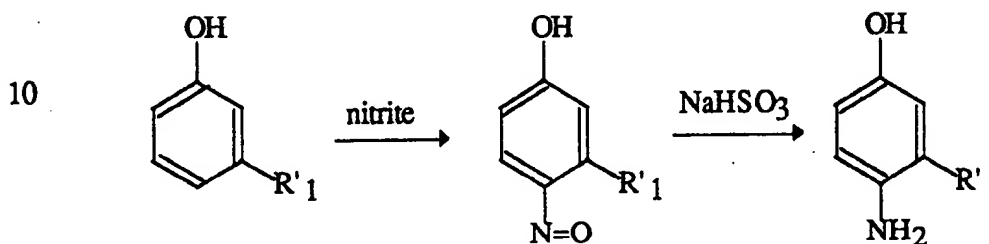
30 Les sels d'acides correspondant aux composés de formules (I) ou (I') sont choisis de préférence parmi les chlorhydrates, les sulfates et les bromhydrates.

Les composés nouveaux de formule (I') dans lesquels $R'_2=\text{H}$, sont préparés par l'un des procédés suivants :

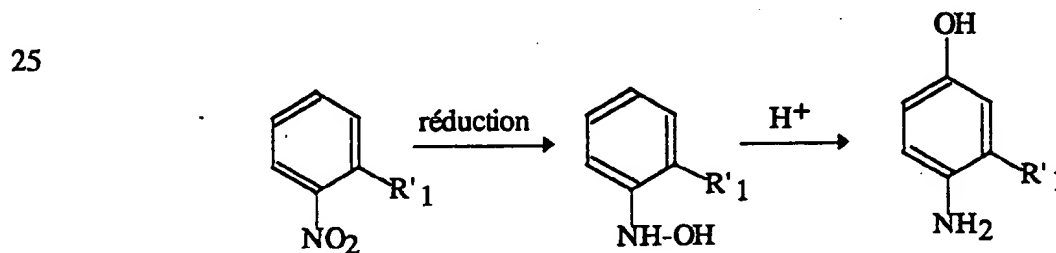
35 1) Nitrosation du phénol 3-substitué correspondant au p-amino-

phénol que l'on souhaite obtenir, à l'aide de nitrite de sodium ou de potassium ou de métal alcalino-terreux en milieu alcalin, puis hydrogénation du groupement nitroso par l'hydrosulfite de sodium en milieu alcalin en présence d'hydrogène et de métaux de transition tels que le platine ou le palladium.

Ce procédé de préparation correspond au schéma réactionnel ci-après :

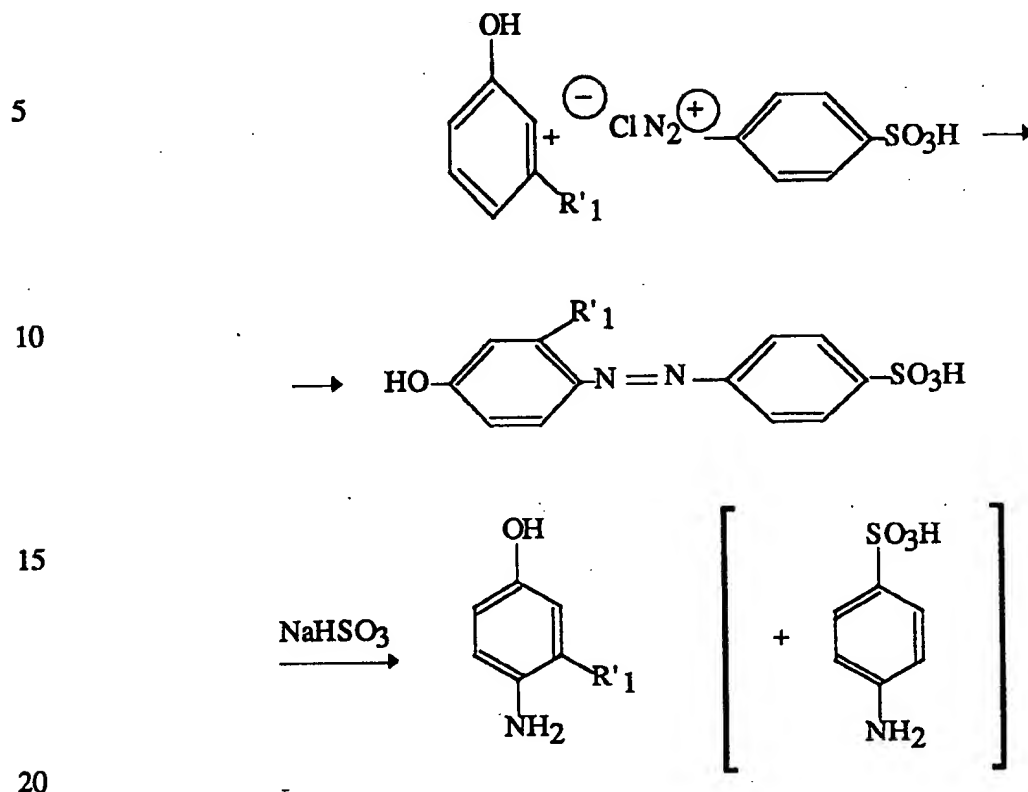


2) Réduction du groupe nitro d'un nitrobenzène 2-substitué pour obtenir une arylhydroxylamine, soit par de l'aluminium en milieu aqueux acidifié, soit en présence d'hydrogène en milieu aqueux acidifié et d'un catalyseur de type platine, puis réarrangement de BAMBERGER en présence d'un acide selon le schéma réactionnel décrit dans "Advanced Organic Chemistry", p. 606.



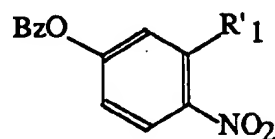
3) Condensation d'un sel de diazonium de l'acide p-sulfanilique sur le phénol 3-substitué correspondant au p-aminophénol que l'on souhaite obtenir, puis réduction du composé azoïque obtenu par l'hydrosulfite de sodium en milieu alcalin en présence d'hydrogène et

de métaux de transition tels que le platine ou le palladium, selon le schéma réactionnel suivant :



4) Réduction du groupe nitro et clivage du groupe benzyloxy (BzO) d'un composé de formule :

25



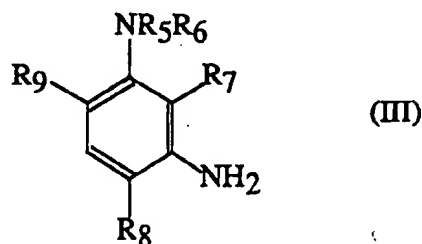
30

sous pression d'hydrogène en présence de palladium sur charbon dans du cyclohexène.

Les composés de formule (I') dans lesquels R₂ n'est pas un atome d'hydrogène, sont obtenus par les méthodes classiques d'alkylation et d'hydroxyalkylation des amines aromatiques.

35

Dans les compositions tinctoriales selon l'invention, les composés de formule (I) sont généralement employés en présence d'un coupleur choisi parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines de formule (III) :



dans laquelle :

15 R_5 et R_6 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_7 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

20 R_8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, hydroxyalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R_9 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, hydroxyalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalcoxy en $\text{C}_2\text{-C}_4$, carboxy-
25 alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, 2',4'-diaminophénoxyalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou aminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

sous réserve que si R_9 désigne carboxyalcoxy ou 2',4'-diaminophénoxyalcoxy, alors R_5 , R_6 , R_7 et R_8 désignent de l'hydrogène, ainsi que leurs sels,

30 les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les méta-carbalcoxyaminophénols, l' α -naphtol, les dérivés indoliques, les coupleurs possédant un groupement méthylène actif, tels que les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

Parmi ces coupleurs on peut plus particulièrement citer le 2, 4-
35 dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le

métaaminophénol, le monométhyléther de résorcine, la résorcine, la 2-méthyl-résorcine, le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl) aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β -mésylaminoéthyl)aminophénol, le 2,6-diméthyl 3-aminophénol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 2,4-diaminoanisole, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, la 6-aminobenzomorpholine, le [2-N-(β -hydroxyéthyl) amino 4-amino]-phénoxyéthanol, le 2-hydroxy 4-N-(β -hydroxyéthyl)aminoanisole, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino anisole, le (2,4-diamino)phényl- β,γ -dihydroxypropyléther, le (2,4-diamino)phényl- α,β -dihydroxypropyléther, le 1-[2',4'-diaminophénoxypropyloxy]2,4-diaminobenzène, l'acide 2,4-diaminophénoxy-acétique, la 2,4-diaminophénoxyéthylamine, le 1,3-diméthoxy 2,4-diaminobenzène, le 1,3,5-triméthoxy 2,4-diaminobenzène, le 1-amino 3,4-méthylènedioxybenzène, le 1-hydroxy 3,4-méthylènedioxybenzène, le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, le 2-méthyl 3-aminophénol, le 2-chlororésorcinol, la 6-méthoxy 3-hydroxyéthylaminoaniline, le 1-éthoxy 2-bis(β -hydroxyéthyl)amino 4-aminobenzène, le 3-diéthylaminophénol, le 1,3-dihydroxy 2-méthylbenzène, le 1-hydroxy 2,4-dichloro 3-aminobenzène, le 4,6-bis-(β -hydroxyéthoxy)1,3-diaminobenzène, le 4-méthyl 6-éthoxy 1,3-diaminobenzène, le 4-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, le 6-chloro 3-trifluoroéthylaminophénol, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxyindole, le 7-aminoindole, le 5,6-dihydroxyindole, ainsi que leurs dérivés tels que décrits dans les brevets FR-2.636.236, FR-2.654.335, FR-2.654.336, FR-2.659.228, FR-2.664.304, FR-2.664.305 et FR-2.671.722.

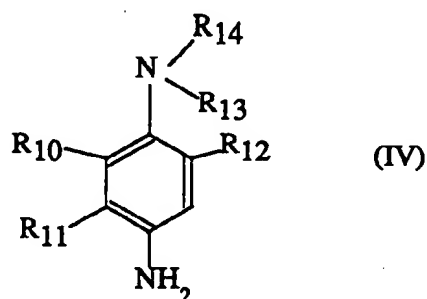
En plus des para-aminophénols 3-substitués de formule (I), les compositions tinctoriales selon l'invention peuvent contenir d'autres précurseurs de colorants d'oxydation para et/ou ortho connus en eux-mêmes.

Ces précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho ou para sont des composés benzéniques ou hétérocycliques qui comportent deux groupements fonctionnels amino ou hydroxy et amino, en position ortho ou para l'un par rapport à l'autre.

Les précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho ou para

peuvent être choisis parmi les paraphénylènediamines, les paraaminophénols différents de ceux de formule (I), les précurseurs hétérocycliques para dérivés de la pyridine ou de la pyrimidine, tels que la 2,5-diaminopyridine, la 2-hydroxy 5-aminopyridine, la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, le 4,5-diamino 1-méthylpyrazole, la 2-diméthylamino 4,5,6-triaminopyrimidine, les orthoaminophénols et les bases dites "doubles".

A titre de paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer les composés répondant à la formule (IV) :



dans laquelle :

R_{10} , R_{11} , R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle, un radical alcoxy, un radical carboxy, sulfo ou hydroxyalkyle en C_1 - C_4 ;

R_{13} et R_{14} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, sulfoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, ou phényle éventuellement substitué en para par un groupement amino; ou bien R_{13} et R_{14} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_{10} ou R_{12} représente un atome d'hydrogène lorsque R_{13} et R_{14} ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que les sels de ces composés. Ces radicaux alkyle ou alcoxy ont de préférence 1 à 4 atomes de carbone et désignent notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

Parmi les composés de formule (IV), on peut plus particulièrement

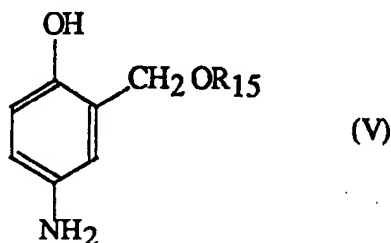
citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,3-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diéthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine; la 2,6-diméthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la N,N-diéthylparaphénylènediamine, la N,N-dipropylparaphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl) aniline, la N-[(4'-amino)phényl]-morpholine, la N-[(4'-amino)phényl]pipéridine, la 2- β -hydroxyéthylparaphénylènediamine, la fluoroparaphénylènediamine, la carboxyparaphénylènediamine, la sulfoparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, l'hydroxy-2-n-propylparaphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthylparaphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la N-(dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-4'-aminophénylparaphénylènediamine, la N-phénylparaphénylènediamine.

Ces paraphénylènediamines peuvent être utilisées soit sous forme de base libre, soit sous forme de sels, tels que chlorhydrate, bromhydrate ou sulfate.

Parmi les p-aminophénols différents de ceux de formule (I), on peut citer le p-aminophénol, le 2-méthyl 4-aminophénol, le 3-méthyl

4-aminophénol, le 2-chloro 4-aminophénol, le 3-chloro 4-aminophénol, le 2,6-diméthyl 4-aminophénol, le 3,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2,3-diméthyl 4-aminophénol, le 2,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β -hydroxyéthyl)4-aminophénol, le 2-méthoxy 4-aminophénol, le 3-méthoxy 4-aminophénol, le 3-(β -hydroxyéthoxy)4-aminophénol, le 2-aminométhyl 4-aminophénol, le 2- β -hydroxyéthylaminométhyl 4-aminophénol, et ceux de formule (V) ci-après :

10



15

dans laquelle R_{15} représente un radical alkyle en C_1 - C_6 hydroxyalkyle en C_1 - C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 ou halogénoalkyle en C_1 - C_6 , aminoalkyle en C_2 - C_4 , aminoalkyle en C_2 - C_4 dont l'amine peut être monosubstituée ou disubstituée par un groupement alkyle en C_1 - C_4 ou substituée par un groupement dihydroxyalkyle en C_3 - C_4 , ainsi que leurs sels.

20

Parmi ces composés de formule (V), on peut en particulier citer :

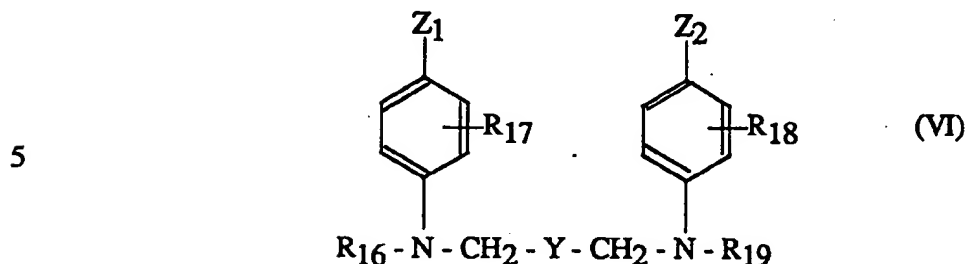
25

- le 2-méthoxyméthyl 4-aminophénol,
- le 2-éthoxyméthyl 4-aminophénol,
- le 2-n-propyloxyméthyl 4-aminophénol,
- le 2-isopropyloxyméthyl 4-aminophénol,
- le 2-(β -hydroxyéthoxy)méthyl 4-aminophénol,
- le 2-[(2',2',2'-trifluoroéthoxy)méthyl]4-aminophénol,

ainsi que leurs sels.

30

Les bases dites "doubles" sont des bis-phénylalkylènediamines, répondant à la formule :

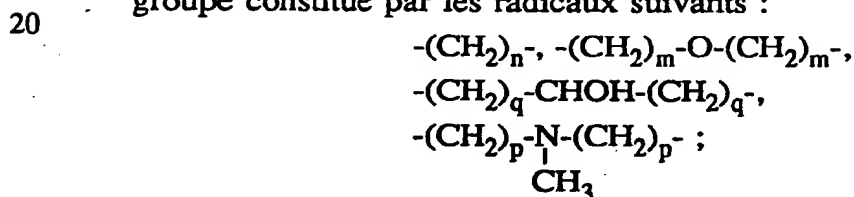


10 dans laquelle :

Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou NHR_{20} , où R_{20} désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ;

15 R_{17} et R_{18} , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des radicaux alkyle ;

R_{16} et R_{19} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué; Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



25 dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 et m , q et p sont des nombres entiers compris entre 0 et 4, cette base pouvant se présenter également sous forme de ses sels d'addition avec des acides.

Les radicaux alkyle ou alcoxy ci-dessus indiqués désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et notamment méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

30 Parmi les composés de formule (VI), on peut citer le N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N' -bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N' -bis-(β -hydroxyéthyl) N,N' -bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la

N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine.

Parmi les orthoaminophénols, on peut citer plus particulièrement l'ortho-aminophénol, le 6-méthyl 1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl 1-amino 2-hydroxybenzène, le 4-acétylamino 1-amino 2-hydroxybenzène.

Selon une première forme de réalisation particulière de l'invention, la composition contient l'association suivante :

- au moins le 3-éthyl p-aminophénol ou l'un de ses sels, à titre de précurseur de colorant d'oxydation;
- au moins le 2-méthyl 5-aminophénol et/ou le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol ou l'un de leurs sels, à titre de coupleurs;
- au moins une métaphénylènediamine de formule (III) ci-dessus définie, à titre de coupleur additionnel.

Selon cette première forme de réalisation de l'invention, on préfère parmi les métaphénylènediamines de formule (III) ci-dessus, celles pour lesquelles les groupements R_5 à R_8 désignent hydrogène et R_9 désigne le groupement hydroxyalcoxy en C_1 - C_4 ou polyhydroxyalcoxy en C_2 - C_4 .

Parmi les radicaux hydroxyalcoxy en C_1 - C_4 , on préfère plus particulièrement le radical β -hydroxyéthoxy.

Parmi les radicaux polyhydroxyalcoxy en C_2 - C_4 , on préfère plus particulièrement le radical 1,2-dihydroxypropyloxy.

On peut tout particulièrement citer :

- le 2,4-diaminophénoxyéthanol,
 - le (2,4-diamino)phényl- α,β -dihydroxypropyléther,
 - le 1-[2',4'-diaminophénoxypropyloxy]2,4-diaminobenzène,
 - le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)aminoanisole,
 - l'acide 2,4-diaminophénoxyacétique,
 - le 4,6-bis-(β -hydroxyéthoxy)1,3-diaminobenzène,
- ainsi que leurs sels.

On obtient des colorations aux nuances cuivrées et particulièrement résistantes aux lavages.

Selon une seconde forme de réalisation particulière de l'invention, la composition contient l'association suivante :

- au moins le 3-éthyl p-aminophénol ou l'un de ses sels, à titre de précurseur de colorant d'oxydation;

- au moins le 2-méthyl 5-aminophénol et/ou le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol ou l'un de leurs sels, à titre de coupleurs;

5 - au moins un précurseur de colorant d'oxydation additionnel, choisi parmi :

 . les orthoaminophénols décrits précédemment,

 . les paraphénylènediamines de formule (IV),

 . les bis-phénylalkylènediamines de formule (VI),

10 . les paraaminophénols de formule (V).

 Selon cette seconde forme de réalisation de l'invention et lorsque l'on utilise un orthoaminophénol, on emploie de préférence l'orthoaminophénol ou le 4-acétylamino 1-amino 2-hydroxybenzène ou leurs sels. On obtient des colorations aux nuances cuivrées et
15 particulièrement résistantes aux lavages.

 Selon cette seconde forme de réalisation de l'invention et lorsque l'on utilise une paraphénylènediamine de formule (IV), on emploie de préférence :

 - la paraphénylènediamine,

20 - la paratoluyènediamine,

 - la 2,6-diméthyl p-phénylènediamine,

 - la 2- β -hydroxyéthyl p-phénylènediamine,

 - la 2-isopropyl p-phénylènediamine,

 - la N,N-di(β -hydroxyéthyl)p-phénylènediamine,

25 - la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl)aniline,

ou leurs sels.

 On obtient des colorations aux nuances rouges ou cuivrées et particulièrement résistantes à la transpiration.

 Selon cette seconde forme de réalisation de l'invention et lorsque
30 l'on utilise une bis-phénylalkylènediamine, on emploie de préférence le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol. On obtient également des colorations rouges ou cuivrées et particulièrement résistantes à la transpiration.

 Selon cette seconde forme de réalisation de l'invention et lorsque
35 l'on utilise un paraaminophénol de formule (V), on utilise de

préférence le 2-méthoxyméthyl 4-aminophénol ou son sel d'addition avec un acide. On obtient ainsi des colorations aux nuances rouges ou cuivrées, présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent subir les cheveux.

5 On peut rajouter à ces compositions, comme cela est bien connu dans l'état de la technique, notamment en vue de nuancer ou d'enrichir en reflet les colorations apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation, des colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

10 L'ensemble des précurseurs de colorants par oxydation de type para et/ou ortho, ainsi que les coupleurs utilisés dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, représente de préférence de 0,3 à 7 % en poids par rapport au poids total de la dite composition. La concentration en composé de formule (I) peut varier entre 0,05 et 3,5
15 % en poids du poids total de la composition.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également dans leur forme de réalisation préférée, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les
20 alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates et les sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires, tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétypyridinium, les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés, les alcools gras polyglycérolés, les
25 alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés.

Ces agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55 % en poids, et de préférence entre 2 et 50 % en poids par rapport au
30 poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composants qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et
35 l'isopropanol; le glycérol; les glycols ou éthers de glycols comme le 2-

butoxyéthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monoéthyl-éther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

5 Les solvants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids, et en particulier entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention peuvent être choisis parmi
10 l'alginate de sodium, la gomme arabique, les polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés, les dérivés de cellulose, les hétérobiopolysaccharides tels que la gomme de xanthane, on peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

15 Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 %, et en particulier entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents antioxydants qui peuvent être présents dans les compositions sont choisis en particulier parmi le sulfite de sodium,
20 l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthylhydroquinone et l'acide homogentisique. Ces agents antioxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Le pH de ces compositions est compris entre 4 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'agents alcalinisants bien connus de l'état de la technique, tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines tels que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés ou les hydroxydes de sodium et de potassium, ou d'agents
30 acidifiants classiques, tels que les acides minéraux ou organiques, tels que les acides chlorhydrique, tartrique, citrique, phosphorique et sulfonique.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents de
35 pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, etc.

Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Ces compositions peuvent être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur et former des mousses.

Les composés de formule (I) sont utilisés conformément à l'invention selon un procédé comprenant l'application sur les fibres kératiniques du composé de formule (I) en présence ou non d'un ou plusieurs coupleurs et sont révélés par un agent oxydant.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contenant au moins un composé de formule (I) et éventuellement au moins un coupleur, sont utilisées suivant un procédé mettant en oeuvre la révélation par un agent oxydant.

Conformément à ce procédé on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour pouvoir développer une coloration, puis on applique le mélange obtenu sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains.

Le pH de la composition appliquée sur les cheveux varie de préférence entre 3 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'agents alcalinisants ou acidifiants bien connus de l'état de la technique, tels que décrits précédemment. La solution oxydante contient à titre d'agent oxydant, l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée, des persels, tels que le persulfate d'ammonium, des peracides organiques et leurs sels ou des bromates de métaux alcalins. On utilise de préférence une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu est appliqué sur les cheveux et on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on les rince, les lave au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Le composé de formule (I) définie ci-dessus, peut également être mis en oeuvre dans un procédé en plusieurs étapes, consistant dans l'une des étapes, à appliquer le composé de formule (I) et, dans une autre étape, à appliquer une composition tinctoriale contenant au

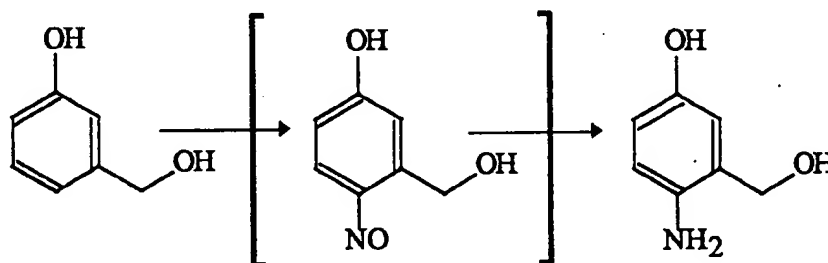
moins un coupleur et/ou au moins un autre précurseur de colorant d'oxydation différent de ceux de formule (I).

L'agent oxydant peut être introduit, juste avant l'application, dans la composition appliquée dans le deuxième temps ou bien être appliqué sur les fibres kératiniques elles-mêmes, dans un troisième temps, les conditions de pose, de pH, de lavage et de séchage étant identiques à celles indiquées ci-dessus.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

EXEMPLES DE PREPARATION

Préparation du 3-hydroxyméthyl p-aminophénol.



On mélange 31 g (0,25 mole) d'alcool métahydroxybenzylique, 10 g de soude, 17,5 g de nitrite de sodium et 380 g d'eau glacée.

On coule entre 0° et 5°C, 25 ml d'acide sulfurique concentré en 30 minutes; après 1 heure, on filtre le précipité beige. On ajoute le précipité humide dans une solution de 200 g d'hydrosulfite de sodium dans 600 ml de soude 2,5 N par spatulée à 80-90°C. Après 15 minutes, on refroidit, acidifie avec de l'acide sulfurique et traite avec 100 g de noir de carbone. Après filtration, on neutralise avec de l'ammoniaque. Après 2 heures à la température ambiante, on filtre le précipité, on reprend ce précipité par 4 fois 500 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont séchées et évaporées. Le résidu est recristallisé dans l'éthanol à 95°.

On obtient des cristaux beiges avec un point de fusion de 171°C.

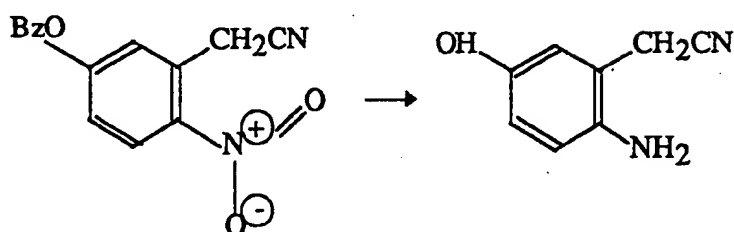
On obtient pour une formule C₇H₉NO₂ :

	%	C	H	N	O
Calculé		60,93	6,47	10,07	23,02
Trouvé		60,28	6,49	10,00	23,12

5

Préparation du 3-cyanométhyl p-aminophénol.

10



15

On porte au reflux une suspension de 5,4 g de 2-nitro 5-benzyl-oxyphénylacétonitrile, 5,4 ml de cyclohexène, 22 ml d'éthanol et 3 g de palladium à 10% sur charbon. Après 5 heures, on filtre la suspension à chaud, puis on évapore le filtrat. Le résidu est recristallisé de l'éthanol pour conduire à des cristaux beige foncé.

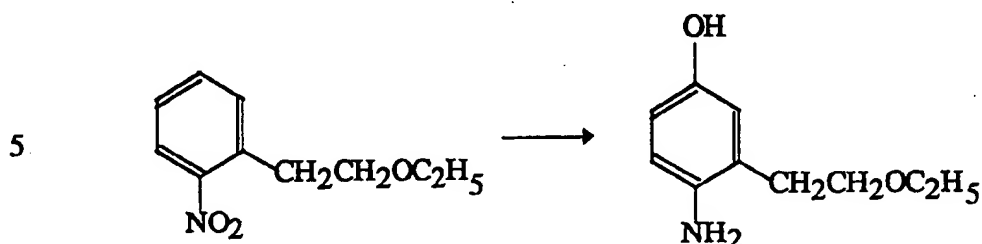
20

Point de fusion : 173°C.

Analyse élémentaire pour $C_8H_8N_2O$

25

	%	C	H	N	O
Calculé		64,85	5,44	18,91	10,80
Trouvé		64,97	5,47	18,96	11,01

Préparation du 3-(β -éthoxyéthyl)p-aminophénol.

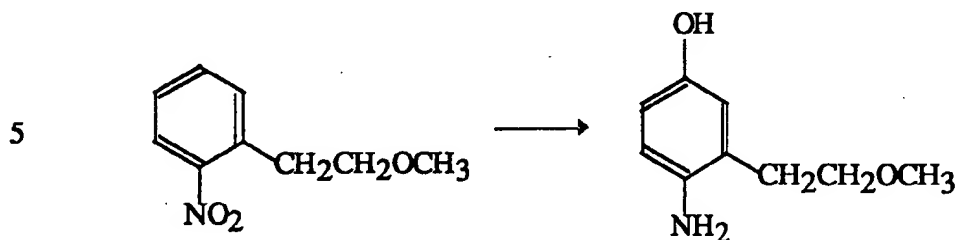
10 On ajoute à une température de 90°C, 58,5 g de 1-(β -éthoxyéthyl) 2-nitrobenzène (0,3 mole) à une solution de 100 ml d'acide sulfurique concentré dilué dans 1 litre d'eau distillée. On ajoute sous forte agitation, 17 g d'aluminium en poudre par spatulée. On maintient l'agitation pendant 40 minutes, puis on ajoute 70 g d'acide tartrique.

15 On poursuit l'agitation pendant 15 minutes en maintenant la température à 90°C, puis on refroidit le milieu réactionnel et on filtre la suspension sur verre fritté. Le filtrat est neutralisé avec de l'ammoniaque à 20% à une température inférieure à 20°C. On obtient un précipité beige légèrement rosé. On reprend le précipité dans 0,5 l d'acétate d'éthyle au reflux, on filtre à chaud et on concentre à sec. On recristallise ensuite de l'acétate d'éthyle pour obtenir des cristaux

20 beiges du produit attendu dont le point de fusion est de 102°C.

25 Analyse élémentaire pour $C_{10}H_{15}NO_2$

	%	C	H	N	O
Calculé		66,27	8,34	7,73	18,66
Trouvé		65,88	8,32	7,51	18,30

Préparation du 3-(β -méthoxyéthyl)p-aminophénol.

10 On procède comme pour l'exemple ci-dessus en partant du 1-(β -méthoxyéthyl)2-nitrobenzène (54,3 g, soit 0,3 mole) pour obtenir, après recristallisation de l'acétate d'éthyle, des cristaux blancs ayant un point de fusion de 82°C.

Analyse élémentaire pour $C_9H_{13}NO_2$

15

	%	C	H	N	O
Calculé		64,67	7,78	8,38	19,16
Trouvé		64,46	7,86	8,33	19,29

EXEMPLES DE TEINTURE**Teinture à pH basique****EXEMPLES 1 à 6**

5

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Colorants	x	g
	- Alcool oléique glycérolé à 2 moles de glycérol	5	g
	- Alcool oléique glycérolé à 4 moles de glycérol	5	g
10	- Acide oléique	5	g
	- Diéthanolamine oléique	5	g
	- Diéthanolamide oléique	12	g
	- Alcool éthylique	10	g
	- Ethoxy-2 éthanol	12	g
15	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	1,3	g
	- 2-méthylhydroquinone	0,17	g
	- Ammoniaque à 20% de NH_3	10,2	g
	- Eau	qsp	100 g

20

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition poids pour poids avec une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est de 3.

25

On applique ce mélange sur des cheveux permanentés ou non permanentés, gris à 90% de blancs, pendant 30 minutes, puis on rince les cheveux et on effectue un shampoing. Après séchage, les cheveux sont teints dans la nuance précisée au bas du tableau ci-après.

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6
3-éthyl p-aminophénol	0,685 g	0,685 g	0,685 g			
3-hydroxyméthyl p-amino- phénol				0,695 g	0,695 g	0,695 g
2-méthyl 5-aminophénol	0,615 g			0,615 g		
2,4-diaminophénoxy- éthanol		1,2 g			1,2 g	
6-hydroxyindole			0,665 g			0,665 g
pH du mélange appliqué sur les cheveux	10,3	10	10,2	10,3	10,1	10,3
NUANCE OBTENUE						
Cheveux gris naturels à 90 % blancs		Prune			Châtain rouge	
Cheveux gris permanentés à 90 % blancs	Châtain moyen cuivré		Blond foncé	Cuivré foncé		Blond cuivré foncé

EXEMPLES 7 à 16

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- Colorants	x	g	
5	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4	g	
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA)	5,69	g	MA
	- Acide oléique	3	g	
10	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination "ETHOMEEN O12" par la Société AKZO	7	g	
	- Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA	3	g	MA
	- Alcool oléique	5	g	
15	- Diéthanolamide d'acide oléique	12	g	
	- Propylèneglycol	3,5	g	
	- Alcool éthylique	7	g	
	- Dipropylèneglycol	0,5	g	
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9	g	
20	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	0,455	g	MA
	- Acétate d'ammonium	0,8	g	
	- Antioxydant, séquestrant	qs		
	- Parfum, conservateur	qs		
25	- Ammoniaque à 20% de NH ₃	10	g	
	- Eau déminéralisée	qsp	100	g

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition, poids pour poids, avec une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est de 3.

30 On applique ce mélange sur des cheveux permanentés ou non permanentés, gris à 90% de blancs, pendant 30 minutes, puis on rince les cheveux et on effectue un shampooing.

Après séchage, les cheveux sont teints dans la nuance précisée au bas du tableau ci-après.

EXEMPLE	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
3-éthyl p-aminophénol	0,41 g	1,0 g	1,3 g	0,8 g	2,2 g	1,0 g	0,3 g	0,4 g	0,7 g	0,76 g
3-tert.-butyl p-aminophénol										0,55 g
3-(β-éthoxyéthyl)p-aminophénol										
3-(β-méthoxyéthyl)p-aminophénol		1,2 g			3,0 g	1,2 g	0,5 g			
2-méthyl 5-aminophénol										
2-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)aminophénol	0,50 g		2,0 g	1,4 g				0,8 g	0,65 g	
2,4-diaminophénoxyéthanol, 2 HCl		0,67 g	0,3 g							
2-méthoxyméthyl 4-aminophénol										
N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol				0,2 g	0,3 g			0,1 g		
p-phénylènediamine										
2,6-diméthyl p-phénylènediamine, 2 HCl						0,3 g				
Ortho-aminophénol										
pH du mélange appliqué sur les cheveux	9,8	9,7	9,6	9,7	9,7	9,6	9,7	9,6	10,7	10,7
NUANCE OBTENUE		Irisé cendré		Irisé légèrement cuivré		Cuivré doré	Irisé cendré			Blond très clair cuivré irisé
· sur cheveux gris naturels à 90% blancs			Cuivré intense		Rouge irisé			Irisé rouge	Blond clair irisé cuivré	
· sur cheveux gris permanents à 90% blancs	Blond cuivré irisé									

EXEMPLE 17

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- 3-cyanométhyl p-aminophénol	0,37	g
5	- 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol	0,41	g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4,5	g
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol	4,5	g
	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination "ETHOMEEN O12"		
10	par la Société AKZO	4,5	g
	- Diéthanolamide de coprah vendu sous la dénomination "COMPERLAN KD" par la Société HENKEL	9	g
	- Propylèneglycol	4	g
15	- 2-butoxyéthanol	8	g
	- Ethanol à 96°	6	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentacétique, vendu sous la dénomination "MASQUOL DTPA" par la Société PROTEX	2	g
20	- Hydroquinone	0,15	g
	- Solution aqueuse de métabisulfite de sodium à 35% de MA	1,3	g
	- Ammoniaque à 20% de NH_3	10	g
	- Eau	qsp	100 g

25 Au moment de l'emploi, on ajoute 100 g d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est de 3. Le pH de ce mélange est de 10. Il est appliqué pendant 25 minutes et à une température de 30°C sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs. Ce mélange leur confère, après shampooing et rinçage, une coloration beige cendré.

Teinture à pH acide**EXEMPLE 18**

On prépare la composition tinctoriale suivante :

5

- 3-éthyl p-aminophénol	0,41	g
- 2-hydroxy 4-N-(β -hydroxyéthyl)aminoanisole	0,768	g
- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4	g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol		
10 (78% de MA)	5,69	g MA
- Acide oléique	3	g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination "ETHOMEEN O12" par la Société AKZO	7	g
15 - Laurylaminosuccinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA	3	g MA
- Alcool oléique	5	g
- Diéthanolamide d'acide oléique	12	g
- Propylèneglycol	3,5	g
20 - Alcool éthylique	7	g
- Dipropylèneglycol	0,5	g
- Monométhyléther de propylèneglycol	9	g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	0,455	g MA
25 - Acétate d'ammonium	0,8	g
- Antioxydant, séquestrant	qs	
- Parfum, conservateur	qs	
- Monoéthanolamine	qsp	pH=9,8
- Eau déminéralisée	qsp	100 g

30

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition, poids pour poids, avec une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est ajusté entre 1 et 1,5 par 2,5 g d'acide orthophosphorique pour 100 g d'eau oxygénée.

Le pH du mélange est de 6,5.

Ce mélange est appliqué sur des cheveux gris à 90% de blancs, permanents, pendant 30 minutes.

Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampoing, puis séchés. Ils sont teints en blond très clair légèrement doré.

5

EXEMPLE 19

On prépare la composition tinctoriale suivante :

	- 3-hydroxyméthyl p-aminophénol	0,9	g	
	- 2-méthyl 5-aminophénol	1,2	g	
10	- p-phénylènediamine	0,3	g	
	- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol	4	g	
	- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol (78% de MA)	5,69	g	MA
	- Acide oléique	3	g	
15	- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène, vendue sous la dénomination "ETHOMEEN O12" par la Société AKZO	7	g	
	- Laurylaminosuccinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55% de MA	3	g	MA
20	- Alcool oléique	5	g	
	- Diéthanolamide d'acide oléique	12	g	
	- Propylèneglycol	3,5	g	
	- Alcool éthylique	7	g	
	- Dipropylèneglycol	0,5	g	
25	- Monométhyléther de propylèneglycol	9	g	
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% de MA	0,455	g	MA
	- Acétate d'ammonium	0,8	g	
30	- Antioxydant, séquestrant	qs		
	- Parfum, conservateur	qs		
	- Monoéthanolamine	qsp	pH=9,8	
	- Eau déminéralisée	qsp	100	g

Au moment de l'emploi, on mélange cette composition, poids pour poids, avec une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids) et dont le pH est ajusté entre 1 et 1,5 par 2,5 g d'acide orthophosphorique pour 100 g d'eau oxygénée.

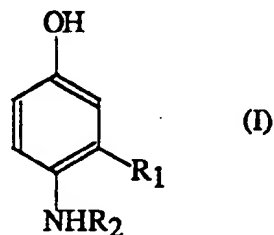
5 Le pH du mélange est de 6,8.

Ce mélange est appliqué sur des cheveux gris naturels à 90% de blancs pendant 30 minutes.

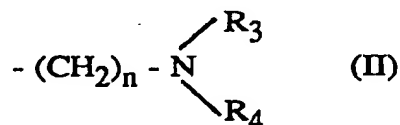
Les cheveux sont ensuite rincés, lavés avec un shampooing, puis séchés. Ils sont teints en blond irisé acajou.

REVENDICATIONS

1. Utilisation pour la teinture de fibres kératiniques, et en particulier de cheveux humains, d'un para-aminophénol 3-substitué de formule :



10 dans laquelle R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcényle en C_2-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alcoxyalkyle en C_2-C_6 , nitrile, cyanoalkyle en C_1-C_4 , halogénoalkyle en C_1-C_4 et de préférence fluoroalkyle en C_1-C_4 , aminoalkyle de formule :



20 dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;

R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , acyle en C_1-C_6 ;

25 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , sous réserve que :

lorsque R_2 est hydrogène, R_1 ne représente pas méthyle ou trifluorométhyle,

30 ou de l'un de ses sels d'addition avec un acide.

2. Utilisation selon la revendication 1, d'un para-aminophénol 3-substitué de formule (I) choisi parmi le 3-éthyl p-aminophénol, le 3-hydroxyméthyl p-aminophénol, le 3-cyanométhyl p-aminophénol, le 3-

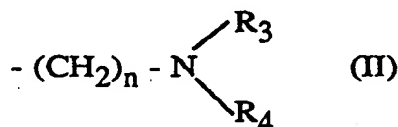
tert.-butyl p-aminophénol, le 3-(β -méthoxyéthyl)p-aminophénol et le 3-(β -éthoxyéthyl)p-aminophénol.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, d'un para-aminophénol 3-substitué de formule (I) en présence d'un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphthol, les dérivés indoliques, les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

4. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier pour cheveux humains, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins un para-aminophénol 3-substitué de formule :



20 dans laquelle R_1 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , un radical alcényle en C_2 - C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1 - C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_6 , alcoxyalkyle en C_2 - C_6 , nitrile, cyanoalkyle en C_1 - C_4 , halogénoalkyle en C_1 - C_4 et de préférence fluoroalkyle en C_1 - C_4 , aminoalkyle de formule :



30 dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;

R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 , hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , acyle en C_1 - C_6 ;

35 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 .

un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , sous réserve que :

lorsque R_2 est hydrogène, R_1 ne représente pas méthyle ou trifluorométhyle,

5 ou de l'un de ses sels d'addition avec un acide.

5. Composition tinctoriale selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le para-aminophénol 3-substitué de formule (I) est choisi parmi le 3-éthyl p-aminophénol, le 3-hydroxyméthyl p-aminophénol, le 3-cyanométhyl p-aminophénol, le 3-tert.-butyl p-aminophénol, le 3-(β -méthoxyéthyl)p-aminophénol, le 3-(β -éthoxyéthyl)p-aminophénol, ou l'un de leurs sels.

6. Composition tinctoriale selon la revendication 4 ou 5, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un coupleur choisi parmi les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalcoxyaminophénols, l' α -naphтол, les dérivés indoliques, les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

7. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un autre précurseur de colorant d'oxydation de type para ou ortho choisi parmi les paraphénylènediamines, les para-aminophénols différents de ceux de formule (I), les précurseurs hétérocycliques para dérivés de la pyridine ou de la pyrimidine, les orthoaminophénols et les bis-phénylalkylènediamines.

8. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient le 3-éthyl p-aminophénol ou l'un de ses sels à titre de précurseur de colorant d'oxydation, au moins un coupleur choisi parmi le 2-méthyl 5-aminophénol et le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol ou l'un de leurs sels, et au moins une métaphénylènediamine ou l'un de ses sels, à titre de coupleur additionnel.

9. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient le 3-éthyl p-aminophénol ou l'un de ses sels à titre de précurseur de colorant d'oxydation, au moins un coupleur choisi parmi le 2-méthyl 5-amino-

phénol et le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol ou l'un de leurs sels et un précurseur de colorant d'oxydation additionnel choisi parmi les orthoaminophénols, les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines et les para-aminophénols différents de ceux de formule (I).

5 10. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,05 à 3,5% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un para-aminophénol 3-substitué de formule (I).

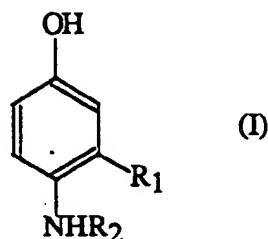
10 11. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient en tout de 0,3 à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition, de précurseurs de colorants d'oxydation de type para et/ou ortho et de coupleurs.

15 12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, en des proportions comprises entre 0,5 et 55% en poids, les solvants
20 organiques en des concentrations comprises entre 1 et 40% en poids, les agents épaississants en des proportions comprises entre 0,1 et 5% en poids, les agents antioxydants en des proportions comprises entre 0,05 et 1,5% en poids, les colorants directs, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums et les tampons, les pourcentages
25 en poids étant donnés par rapport au poids total de la composition.

 13. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquide, crème, gel ou mousse et qu'elle possède un pH compris entre 4 et 11.

30 14. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres kératiniques au moins un para-aminophénol 3-substitué de formule (I) suivante :

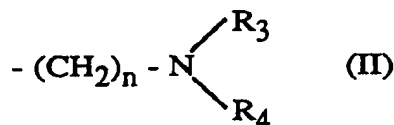
5



10

dans laquelle R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical alcényle en C_2-C_4 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alcoxyalkyle en C_2-C_6 , nitrile, cyanoalkyle en C_1-C_4 , halogénoalkyle en C_1-C_4 et de préférence fluoroalkyle en C_1-C_4 , aminoalkyle de formule :

15



dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;

20

R_3 et R_4 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , acyle en C_1-C_6 ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , sous réserve que :

25

lorsque R_2 est hydrogène, R_1 ne représente pas méthyle ou trifluorométhyle,

ou l'un de ses sels d'addition avec un acide, en présence ou non d'un ou plusieurs coupleurs, puis on développe la couleur à l'aide d'un agent oxydant.

30

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'on mélange, au moment de l'emploi, une composition tinctoriale contenant, dans un milieu aqueux approprié pour la teinture, au moins un para-aminophénol 3-substitué de formule (I) et éventuellement au moins un coupleur, avec une solution oxydante en une quantité

35

suffisante pour développer la coloration, le pH de la composition

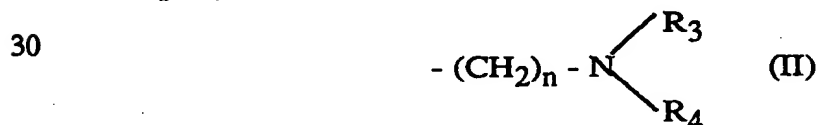
résultante variant entre 3 et 11, et on applique le mélange ainsi obtenu sur les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, puis on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

5 16. Procédé de teinture selon la revendication 14, caractérisé par le fait que dans un premier temps, on applique au moins un para-aminophénol 3-substitué de formule (I) sur les fibres kératiniques, dans un deuxième temps, on applique une composition tinctoriale contenant au moins un coupleur et/ou au moins un autre précurseur de colorant d'oxydation différent de ceux de formule (I), et on développe la coloration à l'aide d'un agent oxydant présent dans la composition appliquée dans le deuxième temps, ou bien appliqué sur les fibres kératiniques dans un troisième temps, on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

15 17. Para-aminophénol 3-substitué de formule :



25 dans laquelle R'₁ représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcényle en C₂-C₄, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alcoxyalkyle en C₂-C₆, nitrile, cyanoalkyle en C₁-C₄, halogénoalkyle en C₁-C₄ et de préférence fluoroalkyle en C₁-C₄, aminoalkyle de formule :



dans laquelle :

n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;

35 R₃ et R₄ identiques ou différents, représentent un atome

d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , acyle en C_1-C_6 ;

5 R'_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ,
sous réserve que :

- lorsque R'_2 désigne un atome d'hydrogène, R'_1 ne représente pas un radical alkyle, vinyle, dichlorométhyle ou trifluorométhyle;

10 - lorsque R'_1 désigne le radical méthyle, R'_2 ne peut désigner le radical éthyle,
ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

18. Para-aminophénol 3-substitué de formule (I') selon la revendication 17, caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi le 3-hydroxyméthyl p-aminophénol, le 3-cyanométhyl p-aminophénol, le 3-
15 $(\beta$ -méthoxyéthyl)p-aminophénol, le 3- $(\beta$ -éthoxyéthyl)p-aminophénol, ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/00606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A61K7/13 C07C215/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 421 870 (L'OREAL) 2 November 1979 see claims 1,6,9-34 ---	1,3,4,6, 7,10-17
A	EP,A,0 331 144 (L'OREAL) 6 September 1989 see claims 1,6-18 ---	1-18
A	EP,A,0 241 716 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 21 October 1987 see abstract ---	1-18
A	US,A,5 034 014 (G. WENKE) 23 July 1991 see the whole document ---	1-18
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1994

Date of mailing of the international search report

13. 09. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Siatou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 94/00606

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 205 (C-595) 15 May 1989 & JP,A,01 022 972 (KAO CORP) 25 January 1989 see abstract</p> <p>-----</p>	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 94/00606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2421870	02-11-79	NONE	
EP-A-0331144	06-09-89	FR-A- 2628104	08-09-89
		CA-A- 1327975	22-03-94
		JP-A- 1272884	31-10-89
		US-A- 5084067	28-01-92
EP-A-0241716	21-10-87	DE-A- 3610396	01-10-87
		AU-B- 596656	10-05-90
		AU-A- 7239887	20-10-87
		CA-A- 1292699	03-12-91
		WO-A- 8705801	08-10-87
		JP-T- 63503069	10-11-88
		US-A- 4883656	28-11-89
		ZA-A- 8702168	17-09-87
US-A-5034014	23-07-91	CA-A- 2021297	19-12-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Recherche Internationale No
PCT/FR 94/00606

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 A61K7/13 C07C215/76

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 A61K C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR,A,2 421 870 (L'OREAL) 2 Novembre 1979 voir revendications 1,6,9-34 ---	1,3,4,6, 7,10-17
A	EP,A,0 331 144 (L'OREAL) 6 Septembre 1989 voir revendications 1,6-18 ---	1-18
A	EP,A,0 241 716 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 21 Octobre 1987 voir abrégé ---	1-18
A	US,A,5 034 014 (G. WENKE) 23 Juillet 1991 voir le document en entier ---	1-18
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Août 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13.09.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siatou, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don. Internationale No
PCT/FR 94/00606

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 205 (C-595) 15 Mai 1989 & JP,A,01 022 972 (KAO CORP) 25 Janvier 1989 voir abrégé</p> <p>-----</p>	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs . . . membres de familles de brevets

D . . . de Internationale No

PCT/FR 94/00606

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2421870	02-11-79	AUCUN	
EP-A-0331144	06-09-89	FR-A- 2628104	08-09-89
		CA-A- 1327975	22-03-94
		JP-A- 1272884	31-10-89
		US-A- 5084067	28-01-92
EP-A-0241716	21-10-87	DE-A- 3610396	01-10-87
		AU-B- 596656	10-05-90
		AU-A- 7239887	20-10-87
		CA-A- 1292699	03-12-91
		WO-A- 8705801	08-10-87
		JP-T- 63503069	10-11-88
		US-A- 4883656	28-11-89
		ZA-A- 8702168	17-09-87
US-A-5034014	23-07-91	CA-A- 2021297	19-12-91